

PUB-NO: DE019512778C1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19512778 C1

TITLE: Prodn. of isocyanate-reactive
poly:ol dispersion from
waste **polyurethane**

PUBN-DATE: December 5, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BAUER, GUNTER PROF DR	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BAUER GUNTER PROF DR	DE

APPL-NO: DE19512778

APPL-DATE: April 5, 1995

PRIORITY-DATA: DE19512778A (April 5, 1995)

INT-CL (IPC): C08J011/22, C08F283/06 , C08L075/04 ,
C08G018/63

ABSTRACT:

The prodn. of isocyanate-reactive polyol dispersions (I) from waste **polyurethane** (PU) comprises **decomposition** of the PU at 140-250 deg C with cyclic **anhydrides**, i.e. succinic, glutaric, malic, phthalic, dihalo-phthalic or tetrahalo-phthalic **anhydride**, or with Diels-Alder adducts of maleic **anhydride** and/or the diacids corresp. to these **anhydrides** and/or derivs. thereof (II), in presence of polyether-ols (III) with a mol. wt. of 500-6000

and an OH
functionality of 2-5, which are subjected to a grafting
reaction with carbonyl
gp.-contg. unsatd. monomers (IV) before or during the
decomposition reaction.



DE 195 12 778 C 1

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 195 12 778 C 1

⑳ Aktenzeichen: 195 12 778.1-43
㉑ Anmeldetag: 5. 4. 95
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 12. 96

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 J 11/22
C 08 F 283/06
C 08 L 75/04
C 08 G 18/63
// C 08 J 11/26, 11/24
(C 08 F 283/06, 220:04,
222:02, 222:04) C 08 F
4/32, 4/04

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Bauer, Gunter, Prof. Dr., 73434 Aalen, DE

⑦④ Vertreter:
TER MEER-MÜLLER-STEINMEISTER & Partner,
Patentanwälte, 81679 München

⑦② Erfinder:
gleich Patentinhaber

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 41 16 700 C1
DE 37 02 495 A1
DE 34 35 014 A1
DE 34 09 402 A1
DE 30 42 804 A1

⑤④ Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Polyoldispersionen und deren Verwendung

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Polyoldispersionen, bei dem Polyurethanabfälle mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden und/oder cyclische Dicarbonsäureanhydride bildenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten in Gegenwart von Polyetherolen mit einer Molmasse von etwa 500 bis 6000 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 5 bei einer Temperatur von etwa 140 bis 250°C einer Abbaureaktion unterzogen werden, wobei die Polyetherole vor, während oder nach der Abbaureaktion mit kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pffropfungsreaktion unterzogen werden.
Die erhaltenen Polyoldispersionen enthalten nur sehr geringe Mengen an aromatischen Aminen und können problemlos zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden.

DE 195 12 778 C 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Polyoldispersionen sowie deren Verwendung zur Herstellung neuer Polyurethane.

Es ist bekannt, Polyurethane (PUR) durch chemische Umwandlung mittels Wasser (Hydrolyse), Aminen (Aminolyse) oder Alkoholen (Alkoholyse) in isocyanatreaktive, flüssige Produkte zu überführen. Insbesondere die Alkoholyse hat sich zu einer auch technisch realisierbaren Methode für das rohstoffliche Recycling von Polyurethanen entwickelt.

Die Alkoholyse von PUR beruht auf einer Gleichgewichtsreaktion, bei welcher zur Spaltung der Urethangruppen überstöchiometrische Mengen an Hydroxylgruppen in Form von Diolen erforderlich sind. Eine Zusammenfassung der bekannten Methoden zur Alkoholyse von PUR findet sich in Kunststoff 81 (1991), S. 301—305.

Werden die Dirole bei der Alkoholyse von PUR nicht im Überschuß eingesetzt, bleibt die Alkoholsereaktion auf der Stufe höhermolekularer Bruchstücke stehen. Die dabei erhaltenen, hochviskosen und inhomogenen Produkte eignen sich nicht zur Herstellung von PUR mittels üblichen Verarbeitungsvorrichtungen. Die nach dem bekannten Alkoholyseverfahren hergestellten Polyole sind insbesondere darin nachteilig, daß sie hohe Hydroxyläquivalente aufweisen, wodurch deren Anwendung auf die Herstellung harter PUR-Erzeugnisse beschränkt ist.

Alle bekannten Verfahren sind weiterhin darin nachteilig, daß als Nebenprodukte in nicht unerheblichen Mengen aromatische Amine gebildet werden, die in der Regel als giftig einzustufen und zu deklarieren sind.

Da derart einzustufende Recyclatrohstoffe nur schwer handhabbar sind, wurde versucht, durch aminreaktive Zusatzstoffe diese aromatischen Amine zu binden und auf einen möglichst geringen Gehalt zu reduzieren. Verfahren zur Deaminierung solcher Recyclatpolyole mit verschiedenen Additiven während bzw. nach der Alkoholsereaktion sind beispielsweise in DE-B 41 16 700, DE-A 42 15 014 und DE-A 42 34 335 beschrieben. Um einen tolerierbaren Minimalgehalt an aromatischen Aminen zu erzielen, sind jedoch erhebliche Mengen an Deaminierungsreagentien erforderlich, die sich sowohl kostenerhöhend als auch qualitätsbeeinträchtigend hinsichtlich der Verwendung der Alkoholysepolyole auswirken. Die Möglichkeiten einer praktischer Anwendung des PUR-Recyclings durch Alkoholyse sind dadurch erheblich eingeschränkt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von stabilen isocyanatreaktiven Polyoldispersionen durch chemischen Abbau von Polyurethanabfällen zur Verfügung zu stellen, bei dem die vorgenannten Nachteile der Alkoholyse nicht auftreten, und bei dem insbesondere Recyclatpolyole erhalten werden, die nur eine sehr geringe Menge an aromatischen Aminen und nichtumgesetzten Glykolen enthalten, so daß die Recyclatpolyole sehr viel niedrigere Hydroxylzahlen aufweisen, als bislang herstellbare Alkoholyse-Polyole.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist zusätzlich die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren her-

gestellten Polyoldispersionen zur Herstellung von neuen Polyurethanen, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen.

Erfindungsgemäß hat sich überraschenderweise gezeigt, daß Polyurethane mit den in Anspruch 1 genannten cyclischen Dicarbonsäureanhydriden und/oder cyclische Dicarbonsäureanhydride bildenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten dann stabile, feindisperse, flüssige Polyolprodukte bilden, wenn die Umsetzung in Gegenwart von Polyetherolen durchgeführt wird, die vor oder während der Abbaureaktion mit kohlenstoffengesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pflöpfungsreaktion unterzogen werden. Es werden dabei Produkte erhalten, deren Hydroxyläquivalente im Bereich der für die Abbaureaktion eingesetzten Polyetherole liegen. Damit ist es erfindungsgemäß erstmalig gelungen, durch chemischen Abbau von Polyurethanen Rohstoffe zu erzeugen, die nicht nur zur Herstellung harter, sondern auch weicher und nur weitmaschig vernetzter Polyurethane eingesetzt werden können. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich beispielsweise PUR-Weichschaumstoffe in flüssige Polyole umwandeln, deren Hydroxylzahlen deutlich unter 50 mg KOH/g liegen. Dahingegen werden durch die bisher üblichen Alkoholyseverfahren aus den gleichen Weichschaumstoffen Polyole gewonnen, deren Hydroxylzahlen regelmäßig über 200 mg KOH/g liegen.

Ferner enthalten die erfindungsgemäß erhaltenen Polyoldispersionen überraschenderweise nur geringe Mengen an aromatischen Aminen, wie Methyldiphenyldiamin bzw. Toluylendiamin. Bei den gemäß Stand der Technik erhaltenen Alkoholysepolyolen lassen sich dagegen in der Regel 1 bis 2 Gew.-% solcher aromatischen Amine nachweisen, wodurch zusätzliche Maßnahmen für eine Deaminierung erforderlich werden.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es erstmalig, auf direktem Wege die Eigenschaften der Recyclatpolyole den Polyolen anzupassen, die für die Herstellung der eingesetzten Polyurethane verwendet wurden. Zumindest bei weichen Polyurethanen war dies mit den bisher bekannten Alkoholyseverfahren nicht möglich.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich alle Abfälle von Polyurethanen auf der Basis von weichen bis halbharten, gegebenenfalls mit anderen Polymeren und/oder Füllstoffen vermischten Polyurethanen, beispielsweise auf Polyether- oder Polyesterbasis, sowie Polyharnstoffe und deren Copolymere. Die verfahrens- und anwendungstechnischen Gesichtspunkte der Polyurethane, ob füllstoff- und additivhaltig, massig oder geschäumt, sind dabei ohne Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren. Aus verfahrenstechnischen Gründen ist es jedoch sinnvoll, die Polyurethanabfälle in zerkleinerter Form einzusetzen. Der Zerkleinerungsgrad ist beliebig wählbar und beeinflusst lediglich die Geschwindigkeit der Abbaureaktion. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auch für Polyurethane, die mit thermoplastischen Kunststoffen, wie Polyolefinen, ABS oder PVC vergesellschaftet und von diesen nur schwer abtrennbar sind. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen können solche Thermoplaste in feinteiliger Form in das Recyclat eingearbeitet werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden für die Abbaureaktion cyclische Dicarbonsäureanhydride und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate, welche, üblicherweise bei erhöhter Temperatur, unter Wasser-

abschaltung cyclische Dicarbonsäureanhydride bilden, eingesetzt, ausgewählt aus der Gruppe Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Äpfelsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, dihalogenierte und tetrahalogenierte Phthalsäureanhydride, beispielsweise Di- und Tetrachlorphthalsäureanhydrid oder Di- und Tetrabromphthalsäureanhydrid oder Diels-Alder-Addukte von Maleinsäureanhydrid. Ebenfalls können die diesen Anhydriden zugrundeliegenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate eingesetzt werden. Erfindungsgemäß können ebenfalls Gemische dieser Verbindung zum Einsatz kommen. Geeignete Dicarbonsäurederivate, welche cyclische Dicarbonsäureanhydride bilden können, sind beispielsweise Ester der Dicarbonsäuren. Das Gewichtsverhältnis der cyclischen Dicarbonsäureanhydride und/oder Dicarbonsäuren und/oder Derivate zu den Polyurethanabfällen beträgt vorzugsweise 0,05—1 : 1, weiter vorzugsweise 0,1—0,5 : 1.

Andere Säuren wie die genannten Dicarbonsäureanhydride und Dicarbonsäuren können beim erfindungsgemäßen Verfahren als Additive, beispielsweise zur Beschleunigung der Abbaureaktion oder zur Erzielung spezieller Eigenschaften, wie der Erhöhung der Flammwidrigkeit, zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird geeigneterweise bei Temperaturen von 140 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C durchgeführt, wobei üblicherweise Reaktionszeiten von 1 bis 10 Stunden erforderlich sind. Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Abbaureaktion durch basische Katalysatoren, wie Alkalihydroxide und -alkoxide sowie tertiäre Amine beschleunigt werden kann. Falls erwünscht, können solche Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktionssystem, zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Abbaureaktion erfolgt in Gegenwart von Polyetherolen mit einer Molmasse von 500 bis 6000 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 5. Solche Polyetherole werden üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Besonders geeignet sind Polyetherole auf Propylenoxidbasis mit Molmassen von über 1000 g/Mol und Hydroxylfunktionalitäten von 2 bis 3. Das Gewichtsverhältnis der Polyetherole zu den Polyurethanabfällen beträgt vorzugsweise 0,2—2 : 1, weiter vorzugsweise 0,5—1 : 1.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Polyetherole vor oder während der Abbaureaktion mit kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pffropfungsreaktion unterzogen werden. Durch diese Maßnahme gelingt es, die entstandenen heterogenen Produkte in dispersem Zustand zu stabilisieren. Wird das Umsetzen dagegen ohne eine solche Pffropfungsreaktion durchgeführt, erhält man zwar weitgehend abgebaute Polyurethane, jedoch findet die Reaktion je nach den Gewichtsverhältnissen der Reaktanten im hochviskosen bis halbfesten Zustand statt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind dann in der Regel ebenfalls fest bis hochviskos und meist heterogen bis grobdispers.

Bei dem Versuch, die Reaktion lediglich in Gegenwart von Diolen oder Polyetherolen durchzuführen oder mit diesen die Abbauprodukte in eine niederviskose, anwendungstechnisch brauchbare Form zu bringen, erhält man in der Regel inhomogene Produkte. Wird dahingegen die Abbaureaktion gemäß der Erfindung in Gegenwart von gepfropften Polyetherolen durchgeführt, entstehen feindisperse flüssige Produkte mit ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Insbesondere entstehen beim erfindungsgemäßen Verfahren keine hohe Hydroxylfunktionalität, sondern dazu gegensätzlich niederfunktionelle Produkte, die sich wiederum zur Herstellung weicher Polyurethane eignen.

Als kohlenstoffungesättigte, carbonylgruppenhaltige Monomere eignen sich besonders acylgruppenhaltige Monomere, wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure sowie Allyl- und Vinylcarbonsäureester. Bevorzugt werden dabei solche Substanzen eingesetzt, die leicht zugänglich, leicht zu handhaben, kostengünstig und gegebenenfalls mit anderen Monomeren gut polymerisierbar sind. Insbesondere bevorzugt werden (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder deren Derivate, wie etwa deren Anhydride und Ester, eingesetzt. Eine Pffropfung mit einem anderen kohlenstoffungesättigten Comonomeren, wie beispielsweise Styrol, kann erwünscht sein, um beispielsweise die Dispersionsstabilität zu erhöhen oder die Teilchengröße der Abbauprodukte zu steuern.

Das Gewichtsverhältnis der kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren zu den Polyetherolen beträgt vorzugsweise 0,01—0,2 : 1, weiter vorzugsweise 0,05—0,1 : 1.

Die Pffropfungsreaktion erfolgt geeigneterweise thermisch oder in Gegenwart von für die radikalische Polymerisation üblichen Radikalbildnern, wie Peroxiden oder Azoverbindungen. Solche Radikalbildner werden geeigneterweise in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfmasse, eingesetzt. Beispiele geeigneter Radikalbildner sind Azodiisobutyronitril, Dibenzoylperoxid, Ditert-butylperoxid und Cumolhydroperoxid. Die Auswahl der Radikalbildner hängt von der Temperatur ab, bei der die Pffropfungsreaktion durchgeführt wird. Geeignete Temperaturen für die Pffropfungsreaktion betragen 20 bis 200°C. Um im Falle niedriger Temperaturen die Pffropfungsreaktion zu beschleunigen, können übliche Beschleuniger, wie Amine oder Metallverbindungen, zugesetzt werden. Die Pffropfungsreaktion kann zu Beginn des Verfahrens extern oder in dem für die Abbaureaktion eingesetzten Reaktionsbehälter erfolgen. Ebenso ist es möglich, die Pffropfungsreaktion gleichzeitig mit der Abbaureaktion ablaufen zu lassen.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, die Abbaureaktion in Gegenwart von Wasser und/oder flüchtigen Carbonsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, durchzuführen. Bei dieser Verfahrensweise werden alle Reagentien, einschließlich den gepfropften Polyetherolen, vorgelegt und mit Polyurethanabfällen überschichtet. Bei Temperaturen ab etwa 140°C wird dann das Polyurethan unter Druck durch Wasser- und Säuredampf verflüssigt und zusammen in eine disperse flüssige Masse umgewandelt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, werden Reaktionsprodukte mit den vorgenannten Eigenschaften erhalten. Vorteilhaft ist hierbei die Durchführung der Reaktion in einer Schneckenmaschine bei Temperaturen über 150°C und entsprechend kurzen Reaktionszeiten, wobei die flüchtigen Bestandteile in einer Entgasungszone des Extruders leicht entferntbar sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Satzbetrieb oder kontinuierlich mit in der Reaktionstechnik üblichen Apparaturen durchgeführt werden. Die einfachste Art der Umsetzung ist die diskontinuierliche Arbeitsweise in einem beheizbaren Rührkessel. Hierbei wird entweder das gepfropfte Polyetherol, zusammen mit den cyclischen Dicarbonsäureanhydriden und/oder

Dicarbonensäuren und/oder deren Derivaten, vorgelegt oder die Pffropfungsreaktion im Rührkessel, beispielsweise während der Aufheizphase oder während der Abbaureaktion durchgeführt. Die Zudosierung der normalerweise zerkleinerten Polyurethanabfälle erfolgt bei erhöhter Temperatur, so daß der Reaktorinhalt rührfähig bleibt und bei erhöhter Temperatur gehalten wird. Das Verfahren wird unter Rühren solange fortgesetzt, bis der Reaktorinhalt in einen niederviskosen, feindispersen Zustand übergegangen ist. Danach wird das Reaktionsprodukt abgekühlt und gegebenenfalls über ein Filter abgepumpt.

Bei der Wahl der Reaktionsvorrichtung und Arbeitsgerätschaften ist zu berücksichtigen, daß sich das Reaktionsgemisch in der Hauptphase der Abbaureaktion in einem hochviskosen bis pastösen Zustand befindet. Durch entsprechend ausgelegte Rühr- bzw. Dispergiervorrichtungen und Knetorgane können Misch-, Dispergier- und Wärmeübertragungsvorgänge in einer dem Fachmann bekannten Weise optimiert werden.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die kontinuierliche Arbeitsweise in mehrstufigen Rührreaktoren, Schneckenmaschinen oder Knetern. Diese Arbeitsweise ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn bei leicht abbaubaren Polyurethantypen und entsprechend hohen Reaktionstemperaturen, gegebenenfalls unter Mitwirkung von Katalysatoren, hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden können. Durch Anwendung hoher Scherkräfte sowie Auswahl entsprechender Dispergier-, Schnecken- oder Knetwerkzeuge läßt sich die Abbaureaktion beschleunigen und der Dispersionsgrad der Reaktionsprodukte verbessern. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise werden geeigneterweise die zerkleinerten Polyurethanabfälle zusammen mit den Dicarbonsäureanhydriden und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten unter Zusatz gepfropfter Polyetherole in die beheizte Reaktionszone eindosiert. Die Verweilzeit in der ersten und der weiteren Reaktionszone wird so reguliert, daß nach Austritt aus der Reaktionszone das Polyurethan weitgehend abgebaut ist und in einem flüssig-dispersen Zustand vorliegt. Gegebenenfalls kann der Zusatz der gepfropften Polyetherole bei verschiedenen Reaktionszonen erfolgen, um beispielsweise eine geeignete Viskositätseinstellung des Reaktionsgemisches in den verschiedenen Zonen zu erreichen. Ebenfalls ist es möglich, die Pffropfungsreaktion in den entsprechenden Reaktionszonen simultan zur Abbaureaktion durchzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem mit Rührer ausgestatteten, elektrisch beheizten und temperierbaren Dreihalskolben werden 180 g eines langkettigen Polyethertriols mit einer Molmasse von ca. 4000 g/Mol zusammen mit 12 g Acrylsäurebutylester und 4 g Methylthylketonperoxid und 45 g Bernsteinsäureanhydrid innerhalb einer Stunden auf 200°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden 300 g wassergetriebene, auf Toluylendiisocyanat (TDI)-Basis hergestellte Polyurethanweichschaumstoffabfälle so zugegeben, daß die Temperatur auf 200°C gehalten wird. Danach werden weitere 2 Stunden bei 200°C gerührt und unter Rühren abgekühlt. Das feindisperse Produkt hat folgendes typische Eigenschaftsbild:

Viskosität: 16 Pa · s bei 25°C

Hydroxylzahl: 30 mg KOH/g
Partikelgröße: < 30 µm
Toluylendiamin: 0,5 Gew.-%

Das Reaktionsprodukt ist in beliebigen Verhältnissen mit Polyetherolen auf der Basis von Propylenoxid mischbar und läßt sich in derartigen Gemischen problemlos zu neuen Polyurethanweichschaumstoffen verarbeiten.

Beispiel 2

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Versuchsanordnung werden 30 g Bernsteinsäureanhydrid, 20 g Phthalsäureanhydrid, 5 g Maleinsäureanhydrid sowie 3 g Cumolhydroperoxid in 150 g eines Polyetherdiols mit einer Molmasse von 2000 g/Mol unter Rühren auf 210°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden 350 g eines auf Basis von Methylendi-p-phenyldiisocyanat (MDI) und einem polymermodifizierten Polyetherol hergestellten Polyurethanweichschaumstoffes innerhalb einer Stunde zugesetzt und anschließend eine weitere Stunde bei 210°C intensiv gerührt. Nach Abkühlung hat das Produkt folgende Eigenschaften:

Viskosität: 13 Pa · s
Hydroxylzahl: 35 mg KOH/g
Säurezahl: 5 mg KOH/g
Partikelgröße: < 50 µm
Methylendiphenyldiamin: 0,2 Gew.-%

Das Produkt ist in beliebigen Verhältnissen mit Polyetherolen mischbar und läßt sich in derartigen Gemischen problemlos zu neuen Polyurethanweichschaumstoffen verarbeiten.

Beispiel 3

In einer zweistufigen, kontinuierlich arbeitenden Rührkesselanordnung mit einem Gesamtreaktionsvolumen von 8 Liter werden in den ersten Rührreaktor folgende Stoffmengen pro Stunden eindosiert:

2800 g RRIM (reinforced reaction injection moulded)-Polyharnstoffurethan
400 g Bernsteinsäureanhydrid
1400 g Polyethertriol (Molmasse 4000 g/Mol)
80 g Hydroxyethylacrylat
60 g Di-tert.-Butylperoxid

Das Gemisch fließt bei 200°C kontinuierlich durch die Anlage und verläßt den zweiten Reaktor als viskose disperse Masse. Das Reaktionsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Viskosität: ca. 25 Pa · s, strukturviskos
Hydroxylzahl: 120 mg KOH/g
Säurezahl: 6 mg KOH/g
Methylendiphenyldiamin: 0,2 Gew.-%

(Bei der Alkoholyse von RRIM-Polyharnstoffurethanen werden sehr viel höhere Hydroxylzahlen erhalten.)

Das kurzglasfaserhaltige, lagerstabile Produkt, das mit unterschiedlichsten Diolen und Polyolen mischbar ist, kann mit Hilfe üblicher Katalysatoren mit MDI zu hartelastischen bis harten Polyurethanen umgesetzt werden.

Beispiel 4

Halbharter granulierter, mit ABS—PVC -Folien kaschierter Polyurethanintegralschaumstoff wird im Gewichtsverhältnis 10 zu 1,8 mit Bernsteinsäureanhydrid in einen gegenläufigen Zweischnellenextruder eindosiert und bei 220°C geschert. In die zweite und dritte Zone des Extruders werden jeweils im Gewichtsverhältnis 3 zu 10, bezogen auf das Polyurethan, ein Gemisch aus 10 Teilen des zur Herstellung des Polyurethans verwendeten Basispolyethertriols (Molmasse 4000 g/Mol) und 0,3 Teilen Acrylsäure sowie 0,2 Teilen Cumolhydroperoxid zudosiert. Das den Extruder verlassende Produkt wird weitere 30 Minuten bei 200°C gerührt. Nach Abkühlen hat das Produkt folgende Eigenschaften:

Viskosität: 19 Pa·s

Hydroxylzahl: 45 mg KOH/g

Säurezahl: 5 mg KOH/g

Methylendiphenyldiamin: 0,1 Gew.-%

Beispiel 5

In einem Drucktopf werden 200 ml Wasser, 40 ml Ameisensäure, 20 g Bernsteinsäure sowie 100 g eines mit Acrylsäure gefropften Polyethertriols (Molmasse 4500 g/Mol) mit einer Hydroxylzahl von 35 g/Mol vorgelegt und mit 150 g eines mit TDI hergestellten, wassergetriebenen Polyurethanschaumstoffes überschichtet. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und eine Stunde bei 150°C gehalten, wobei sich ein Druck von ca. 4 bar aufbaut. Danach werden bei 150°C flüchtige Bestandteile entfernt und unter Rühren mit 100 g eines Polyethertriols (Molmasse 4500 g/Mol) verdünnt. Man erhält eine feindisperse viskose Flüssigkeit, aus der mit MDI ein weicher Schaumstoff herstellbar ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Polyoldispersionen, bei dem Polyurethanabfälle mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden aus der Gruppe Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Äpfelsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, dihalogenierte Phthalsäureanhydride, tetrahalogenierte Phthalsäureanhydride und Diels-Alder-Addukte von Maleinsäureanhydrid und/oder den diesen Anhydriden zugrundeliegenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten in Gegenwart von Polyetherolen mit einer Molmasse von 500 bis 6000 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 5 bei einer Temperatur von 140 bis 250°C einer Abbaureaktion unterzogen werden, wobei die Polyetherole vor oder während der Abbaureaktion mit kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pffropfungsreaktion unterzogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Polyurethanabfälle auf der Basis von weichen bis halbharten, gegebenenfalls mit anderen Polymeren und/oder Füllstoffen vermischten Polyurethanen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gewichtsverhältnis der cyclischen Dicarbonsäureanhydride und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate zu den Polyurethanabfällen 0,05—1 : 1 beträgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorange-

henden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der Polyetherole zu den Polyurethanabfällen 0,2—2 : 1 beträgt.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei als kohlenstoffungesättigte, carbonylgruppenhaltige Monomere (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder deren Derivate, gegebenenfalls zusammen mit anderen kohlenstoffungesättigten Comonomeren verwendet werden.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren zu den Polyetherolen 0,01—0,2 : 1 beträgt.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Pffropfungsreaktion in Gegenwart von Radikalbildnern durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei als Radikalbildner Peroxide oder Azoverbindungen verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Radikalbildner in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfungsmasse, eingesetzt werden.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Abbaureaktion in Gegenwart von Wasser unter Druck durchgeführt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei dieses kontinuierlich in mehrstufigen Rührreaktoren, Schneckenmaschinen oder Knetern durchgeführt wird.

12. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche hergestellten Polyoldispersionen zur Herstellung von Polyurethanen.

- Leerseite -



Description of
DE19512778

[Print](#)

[Copy](#)

[Contact Us](#)

[Close](#)

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The present invention concerns a method to the production of isocyanate-reactive polyole dispersions as well as their use to the production of new PU.

It is known, PU (PURE) by chemical conversion by means of water (hydrolysis), amines (Aminolyse) or alcohols (alcoholysis) into isocyanate-reactive to transfer liquid products. In particular the alcoholysis has itself to an also technically realizable method for the raw-material recycling of PU developed.

The alcoholysis of PURE is based on a Gleichgewichtsreaktion, required with which to the cracking of the urethane groups überstöchiometris quantities of hydroxyl groups are in the form of diols. A summary of the known methods to the alcoholysis of PURE finds S. in plastic 81 (1991). 301-305.

If the diols do not become used with the alcoholysis of PURE in the surplus, the Alkoholysereaktion on the step of high-molecular fragments stops. , The very viscous and inhomogenous products obtained thereby are not suitable for the production of PURE means usual processing apparatuses. The Polyole prepared after the known Alkoholyseverfahren is in particular in the fact unfavorable that they exhibit high hydroxyl equivalents, whereby their use is limited on the production of hard products of polyurethane.

All prior art processes are further in the fact unfavorable that as by-products in not insignificant quantities aromatic at the formed become, which are to usually classify as toxic and be defined.

Since Recyclatrohstoffe which can be classified in such a manner is only with difficulty manageable, one tried, to bind and reduce to one if possible low content by amine-reactive additives these aromatic amines. Method to the Deaminierung of such Recyclatpolyole with different additives during and/or. after the Alkoholysereaktion are for example in DE-B 41 16 700, DE-A 42 15 014 and DE-A 42 34 335 described. In order to obtain a tolerable minimum content of aromatic amines, however substantial amounts at Deaminierungsreagentien are required, which affect themselves both cost-increasing and quality-impairing regarding the use of the Alkoholysepolyole. D Möglichkeiten einer praktischer Anwendung des PUR-Recyclings durch Alkoholyse sind dadurch erheblich eingeschränkt.

The present invention is the basis the object to place a method to the production of stable isocyanate-reactive polyole dispersions by chemical degradation from PU wastes to the order with which the aforementioned disadvantages of the alcoholysis do not arise, and become obtained with which in particular Recyclatpolyole, only the one very much small amount at aromatic amines and not-converted glycols contained, so that the Recyclatpolyole exhibits very many lower Hydroxylzahlen, as so far producible Alkoholyse Polyole.

This object becomes inventive 1 dissolved according to claim by a method. Favourable embodiments of the invention process are in the Unteransprüchen indicated.

Article of the invention is additionally the use of the polyole dispersions prepared after the invention process to the production of new PU, in particular PU soft foam materials.

▲ top

Inventive one has itself surprisingly shown that PU with the cyclic dicarbonic acid anhydrides specified in claim 1 and/or cyclic dicarbonic acid anhydrides formed dicarboxylic acids and/or their derivatives are submitted then stable, fine-disperse, liquid polyole products to form, if the conversion to presence of polyether oils becomes conducted forwards or during the degradative reaction with carbon-insatiated, carbonylgruppenhaltigen monomers of a radical grafting reaction. Thereby products obtained whose hydroxyl equivalents are appropriate for that in the range for the degradative reaction of used polyether oils, become. Thus inventive did not succeed in for the first time producing by chemical degradation of PU of raw materials ever only for the production harder, but also more softly and only weitmaschig crosslinked PU used to become to be able. After the invention process for example polyurethane flexible foams can be converted into liquid Polyole, whose Hydroxylzahlen significant below 50 mg KOH/g are. Dahingegen will lie by the usual Alkoholyseverfahren from the same flexible foams Polyole recovered, de Hydroxylzahlen regularly over 200 mg KOH/g.

Furthermore contained those inventive obtained polyole dispersions surprisingly only small amounts at aromatic amines, like Methylendiphenyldiamin and/or. Toluyldiamin. With the Alkoholysepolyolen obtained in accordance with state of the art usually leaves itself against it 1 to 2 Gew. - % of such aromatic amines prove, whereby additional measures for a Deaminierung become required.

Composition of the invention process succeeds in for the first time adapting on direct ways the properties of the Recyclatpolyole the Polyolen which was used for the production of the used PU. At least with soft PU this was not possible with the known Alkoholyseverfahren.

For the invention process all wastes are suitable PU, for example on polyether or polyester basis, mixed by PU on the basis from soft to semihard, if necessary with other polymers and/or fillers, as well as polyureae and their copolymers. Procedure and application technology criteria of the PU whether filler and additivhaltig, mA or foamed, are thereby without importance for the invention process. For process engineering reasons it is however meaningful to use the PU wastes in cut up form. The cutting up degree is arbitrary selectable and affected the rate Abbaureaktion. Das invention process is only suitable in particular also for PU, which with thermoplastic plastics, as polyolefins, ABS or PVC are only with difficulty more separable nationalized and of this. With appropriate choice of the reaction conditions such thermoplastics in finely divided form can become into the Recyclat incorporated.

With the invention process cyclic dicarbonic acid anhydrides and/or dicarboxylic acids become und/ o their derivatives for the degradative reaction, which, with elevated temperature, dihalogenierte under water disconnection of cyclic dicarbonic acid anhydrides to usually form, used, selected from the group succinic anhydride, Glutarsäureanhydrid, apple acidic anhydride, phthalic anhydride, and tetrahalogenierte phthalic anhydrides, for example and Tetrachlorphthalsäureanhy or and Tetrabromphthalsäureanhydrid or Diels Alder adducts of maleic anhydride. Likewise these anhydrides the underlying dicarboxylic acids and/or their derivatives can become used. Inventive ones can likewise come mixtures of this bond to the element. Suitable dicarbonic acid derivatives, which cyclic dicarbonic acid anhydrides can form, are for example Este of the dicarboxylic acids. The weight ratio of the cyclic dicarbonic acid anhydrides and/or dicarboxylic acids and/or derivatives to de Polyurethanabfällen amounts to preferably 0,05-1: 1, far preferably 0,1-0,5: 1.

Andere Säuren wie die genannten Dicarbonsäureanhydride und Dicarbonsäuren können beim erfindungsgemässen Verfahren als Additi beispielsweise zur Beschleunigung der Abbaureaktion oder zur Erzielung spezieller Eigenschaften, wie der Erhöhung der Flammwidrigkeit, zugesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird geeigneterweise bei Temperaturen von 140 bis 250 DEG C, vorzugsweise 180 bis 220 DEG C durchgeführt, wobei üblicherweise Reaktionszeiten von 1 bis 10 Stunden erforderlich sind. It has itself shown that the inventive degradative reaction by basic catalysts, as alkali hydroxides and - alkoxides as well as tertiary amines accelerated will can. If desired know, such catalysts in quantities from 0,1 to 5 Gew. - %, related to the entire reaction system, to be added.

The inventive degradative reaction made in presence of polyether oils with a mol mass from 500 to 6000 g/Mol and a hydroxyl functionality from 2 to 5. Such polyether oils become usually used with the production of PU. Particularly suitable is polyether oils on propylene oxide basis with mol masses of over 1000 g/Mol and hydroxyl functionalities from 2 to 3. The weight ratio of the polyether oils to the PU wastes amounts to 0,2-2: 1, far preferably 0,5-1: 1.

A substantial feature of the invention process consists of the fact that the polyether oils are submitted forwards or during the degradative reaction with carbon-insatiated, carbonylgruppenhaltigen monomers of a radical grafting reaction. By this measure succeeds stabilizing the developed heterogeneous products in disperse state. If the shifting becomes against it ohn such a grafting reaction conducted, one receives to a large extent diminished PU, however the reaction takes place ever well the weight ratios of the reactants in the very viscous to semisolid state. The obtained reaction products are then usually likewise f to very viscous and usually heterogeneous to coarse-disperse.

With the experiment to only accomplish the reaction in presence of diols or polyether oils or with these the degradation products into a down viscose rayon to bring application technology useful form one receives usually inhomogenous products. There against if the degradative reaction becomes according to the invention in presence of grafted polyether oils conducted, fine-disperse liquid products with excellent application technology properties develop. In particular no high hydroxyl functionality, but in addition opposite down-functional products with the invention process, which is suitable again for the production of soft PU, develops.

As carbon-insatiated, carbonylgruppenhaltige monomers particularly acylgruppenhaltige monomers are suitable, like (Meth) acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, Itaconsäure, crotonic acid as well as allyl Vinylcarbonsäureester. Preferred one will thereby such materials used, those easy accessible to handle easy economically and if necessary with other monomers good are more polymerizable. Preferred in particular become (Meth) acrylic acid, maleic acid, fumaric acid and/or their derivatives, as for instance their anhydrides and ester, used. A grafting with another carbon-insatiated comonomers, as for example styrene, can be desired, in order to increase for example the dispersion stability or to steer the particle size D of degradation products.

The weight ratio carbon-insatiated, carbonylgruppenhaltigen monomers to the polyether oils amounts to vorzugswe 0,01-0,2: 1, far preferably 0,05-0,1: 1.

The grafting reaction made suitable-proves thermal or in presence of Radikalbildnern usual for the radical polymerisation, like peroxides or azo compounds. Such Radikalbildner becomes suitable-proves in a concentration from 0,1 to 5 Gew. - %, preferably 0.5 to 2 Gew. - %, related to the grafting mass, used. Beispiele geeigneter Radikalbildner sind Azodiisobutyronitril, Dibenzoylperoxid, Ditert-butylperoxid und Cumolhydroperoxid. The selection of the Radikalbildner depends on the temperature, becomes conducted with which the grafting reaction. Suitable temperatures for the grafting reaction amount to 20 to 200 DEG C. In order to accelerate in case of low temperatures the grafting reaction, usual accelerators, like amines or metal compounds, can be added. The grafting reaction can take place to starts of the method external or into reaction container used for the degradative reaction. Likewise it is possible to let D grafting reaction simultaneous with the degradative reaction run off.

Further it can be favourable, the degradative reaction in presence of water and/or fugitive carboxylic acids, as formic acid and acetic acid to accomplish. With this procedure all reagents become, including which grafted polyether oils, submitted and with PU wastes over-laminates. With temperatures about 140 DEG C then the PU under pressure will become by water and Säuredampf liquified and together into a disperse liquid mass umgewande after removing the volatile components with elevated temperature, if necessary under reduced pressure, reaction products with the aforementioned properties obtained. Favourable here the feedthrough of the reaction is in a snail machine with temperatures over 150 DEG C and corresponding short reaction times, where the volatiles are more removable in a degassing zone of the extruder easy.

The invention process can become in the sentence enterprise or continuous also apparatuses usual in the reaction technology conducted. The simplest kind of the conversion is the discontinuous

operation in an heatable agitating boiler. Here either the grafted polyether oil, together with the cyclic dicarbonic acid anhydrides and/or dicarboxylic acids and/or their derivatives, is submitted or the grafting reaction in the agitating boiler, for example during the heating phase or during the degradative reaction conducted. Metering the normally cut up PU wastes made with elevated temperature, so that reactor contents remain agitable and become with elevated temperature maintained. The method changed over under agitating continued to reactor contents into a down-viscous, fine-disperse state. Afterwards the reaction product cooled is evacuated if necessary and over a filter.

With the choice of the reaction device and implement shanks it is to be considered that the reaction mixture is in the Hauptphase of the degradative reaction in a very viscous to pasty state. By corresponding laid out agitating and/or. Dispersing devices and kneading organs can be optimized mixing, dispersion and heat transfer procedures in the artisan a known manner.

A variant of the invention process is the continuous operation in multi-level agitating reactors, snail machines or kneaders. This operation is favourable in particular if at easy degradable PU types and corresponding high reaction temperatures, if necessary under co-operation of catalyst high reaction rates achieved to become to be able. By application high shear forces as well as selection corresponding dispersion, snail or kneading machine witness the degradative reaction can be accelerated and the degree of dispersion of the reaction products improves with the continuous operation becomes suitable-proves the cut up PU wastes as well as the dicarbonic acid anhydrides and/or dicarboxylic acids and/or their derivatives under additive of grafted polyether oils into the heated reaction zone in-metered. Residence time in first and the further reaction zone is adjusted in such a way that is to a large extent degraded after exit from the reaction zone the PU and in a liquid-disperse state is present if necessary can the additive of the grafted polyether oils with different reaction zones take place, in order to achieve for example a suitable viscosity attitude of the reaction mixture in the different zones. Likewise it is possible to accomplish the grafting reaction in the corresponding reaction zones simultaneously for degradative reaction.

The invention process becomes more near explained on the basis the following examples.

Example 1

In, an electrical heated and keep at a moderate temperaturable three-neck piston equipped with agitator 180 g of a langkettigen Polyethertriols with a mol mass of approx. become. 4000 g/Mol zusammen mit 12 g Acrylsäurebutylester und 4 g Methylethylketonperoxid und 45 g Bernsteinsäureanhydrid innerhalb einer Stunden auf 200 DEG C aufgeheizt. With this temperature 300 g water-driven are admitted, on Toluylendiisocyanat (TDI) - to basis of prepared PU soft foam material wastes in such a way that the temperature on 200 DEG C becomes maintained. Danac become further 2 hours with 200 DEG C agitated and under agitating cooled. The fine-disperse product has the subsequent typical characteristic picture: Viscosity: 16 Pa.s with 25 DEG C

Hydroxylzahl: 30 mg KOH/g

Particle size: < 30 μ m

Toluylendiamin: 0.5 Gew. - %

The reaction product is mixable in arbitrary ratios with polyether oils on the basis of propylene oxide and can in such mixtures problem-free to new PU soft foam materials be converted.

Example 2

In one as in example 1 described experimental assembly 30 g succinic anhydride, 20 g phthalic anhydride, 5 g maleic anhydride as well as 3 g cumene hydroperoxide in 150 g of a Polyetherdi with a mol mass of 2000 become g/Mol under agitating on 210 DEG C heated. Added with this temperature 350 g of an agitated intensive on basis of Methylendi p phenyldiisocyanat (MDI) and a polymere-modified polyether oil of prepared PU soft foam material within an hour and a subsequent further hour with 210 DEG C. After cooling the product has the subsequent properties: Viscosity:

13 Pa.s

Hydroxylzahl: 35 mg KOH/g

Acid number: 5 mg KOH/g

Partikelgrösse: < 50 μ m

Methyldiphenyldiamin: 0.2 Gew. - %

The product is mixable in arbitrary ratios with polyether oils and can in such mixtures problem-free to new PU soft foam materials be converted.

Example 3

In a two-stage, continuous working agitating boiler arrangement with an entire reaction volume of 8 litres become into the first agitating reactor the subsequent amounts of material per hour in-metered: 2800 g RRIM (reinforced reaction injection moulded) - Polyharnstoffurethan

400 g succinic anhydride

1400 g Polyethertriol (mol mass 4000 g/Mol)

80 g Hydroxyethylacrylat

60 g the third. - Butyl peroxide

The mixture flows with 200 DEG C continuous by the plant and leaves the second reactor as viscose rayon of disperse dimensions. The reaction product has the subsequent properties:

Viscosity: approx. 25 Pa.s, structure-viscously

Hydroxylzahl: 120 mg KOH/g

Acid number: 6 mg KOH/g

Methyldiphenyldiamin: 0.2 Gew. - % (with the alcoholysis from RRIM Polyharnstoffurethanen very many higher Hydroxylzahlen obtained become.)

The kurzglasfaserhaltige, storable product, which is mixable with most different diols and Polyolen, can be converted with the help of usual catalysts with MDI to hard reading tables to hard PU.

Example 4

Semiharder more granular, with abs PVC - films kaschierter polyurethan-integral-foam material in the weight ratio 10 to 1.8 succinic anhydride is sheared into a two-screw-type extruding machine moving in opposite directions in-metered and with 220 DEG C. Into the second and third zone of the extruder in each case based become the outer PU, a mixture from 10 parts of the Basispolyethertriols used for the production of the PU in the weight ratio 3 10, (mol mass 4000 g/Mol) and 0.3 width unit acrylic acid as well as 0.2 parts cumene hydroperoxide meters. The extruder leaving product further 30 minutes become with 200 DEG C agitated. After cooling the product has the subsequent properties: Viscosity: 19 Pa.s

Hydroxylzahl: 45 mg KOH/g

Acid number: 5 mg KOH/g

Methyldiphenyldiamin: 0.1 Gew. - %

Example 5

In a Drucktopf 200 ml waters, 40 are submitted ml to formic acid, 20 g succinic acid as well as 100 g of a Polyethertriols grafted with acrylic acid (mol mass 4500 g/Mol) with a Hydroxylzahl of 35 g/Mol and over-laminated with 150 g, of a water-driven polyurethan-foam material prepared with TDI. The reaction container becomes sealed and an hour with 150 DEG C maintained, whereby itself a pressure of approx. 4 bar aufbaut. Afterwards with 150 DEG C volatiles distant are diluted and under agitating with 100 g of a Polyethertriols (mol mass 4500 g/Mol). One receives a fine-disperse viscose rayon fluid, A the foamed plastic soft with MDI is producible.



Claims of DE19512778

[Print](#)

[Copy](#)

[Contact Us](#)

[Close](#)

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Method to the production of isocyanate-reactive polyole dispersions, with which PU wastes with cyclic dicarbonic acid anhydrides from the group succinic anhydride, Glutarsäureanhydrid, apple acidic anhydride, phthalic anhydride, dihalogenierte phthalic anhydrides, tetrahalogenierte phthalic anhydrides and Diels Alder adducts are submitted of a hydroxyl functionality by maleic anhydride and/or to these anhydrides the underlying dicarboxylic acids and/or their derivatives in presence of polyether oils with a mol mass from 500 to 6000 g/Mol and from 2 to 5 with a temperature from 140 to 250 DEG C of a degradative reaction, whereby the polyether oils are submitted forwards or during the degradative reaction with carbon-insatiated, carbonylgruppenhaltigen monomers of a radical grafting reaction.
2. Verfahren according to claim 1, whereby PU wastes on the basis become PU mixed from soft to semihard, if necessary used with other polymers and/or fillers.
3. Process according to claim 1 or 2, whereby the weight ratio of the cyclic dicarbonic acid anhydrides and/or dicarboxylic acids and/or their derivatives to the PU wastes 0,05-1: 1 amounts to.
4. Method after at least one of the preceding claims, whereby the weight ratio of the polyether oils to the PU wastes 0,2-2: 1 amounts to.
5. Method after at least one of the preceding claims, whereby as carbon-insatiated, carbonylgruppenhaltige monomers (Meth) acrylic acid, maleic acid, fumaric acid and/or their derivatives, if necessary together with other carbon-insatiated comonomers are used.
6. Verfahren after at least one of the preceding claims, whereby the weight ratio carbon-insatiated, carbonylgruppenhaltigen monomers to the polyether oils of the 0,01-0,2: 1 amounts to.
7. Method after at least one of the preceding claims, whereby the grafting reaction in presence of Radikalbildnern becomes conducted.
8. Process according to claim 7, whereby as Radikalbildner peroxides or azo compounds are used.
9. Process according to claim 7 or 8, whereby the Radikalbildner in a quantity from 0,1 to 5 Gew. - %, related to the grafting mass, used become.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Abbaureaktion in Gegenwart von Wasser unter Druck durchgeführt wird.
11. Method after at least one of the preceding claims, whereby this continuous in multi-level agitating reactors, snail machines or masticators becomes conducted.
12. Use of the polyole dispersions to the production of PU, prepared after the method in accordance with at least one of the preceding claims.